

Patent Number: JP8041356
Publication date: 1996-02-13
Inventor(s): HAGIWARA KAZUO; others: 01
Applicant(s): KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD
Requested Patent: ☐ JP8041356
Application Number: JP19940178292 19940729
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L101/10; C08L83/10
EC Classification:
Equivalents:

PURPOSE:To improve the resistances to staining, chemicals, solvents, heat, weather, and moisture permeation of a curable compsn.

CONSTITUTION: This compsn. contains 100 pts.wt. satd. hydrocarbon polymer having a hydroxyl or hydrolyzable group bonded to a silicon atom and at least one silicon-contg. group capable of cross-linking by forming a siloxane bond and 0.01-20 pts.wt. photocurable substance.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

17/11-70 I
(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-41356

(43) 公開日 平成8年(1996)2月13日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 101/10	L T B			
83/10	L R M			

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-178292

(22) 出願日 平成6年(1994)7月29日

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 萩原 一男

兵庫県神戸市長田区大塚町1-7-18

(72) 発明者 野田 浩二

兵庫県神戸市垂水区小東山6-11-21

(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

(57) 【要約】

【構成】 (A) 珪素原子に結合した水酸基または加水分解基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得る珪素含有基を少なくとも1個有する飽和炭化水素系重合体100重量部及び (B) 光硬化性物質0.01~20重量部を含有する硬化性組成物。

【効果】 耐汚染性、耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性、耐候性及び耐湿気透過性に優れ、特に、建築用、自動車用、船舶用及び道路用等のシーリング材及び密封剤としてきわめて有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 珪素原子に結合した水酸基または加水分解基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得る珪素含有基を少なくとも1個有する飽和炭化水素系重合体、及び

(B) 上記飽和炭化水素系重合体100重量部に対して0.01～20重量部の光硬化性物質、を含有することを特徴とする硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、建築用、自動車用、船舶用及び道路用等のシーリング材及び密封剤として有用な、耐汚染性、耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性、耐候性及び耐湿気透過性に優れた硬化性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】珪素原子に結合した水酸基または加水分解基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得る珪素含有基（以下、「反応性珪素基」という。）を有する飽和炭化水素系重合体は液状の重合体になり得るもので、湿分等により室温で硬化してゴム状硬化物を生じることができるため、建築用の弾性シーラント等に用いられる。しかしながら、この重合体の硬化物は、配合組成や硬化条件等によっては、該硬化物の表面が埃等の付着により汚染され、その外観を損なうという好ましくない状態（以下、「汚染性」という。）になる欠点を有しているため、その用途が限定されるという問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、硬化物の表面を非粘着性に改良することにより、顕著な汚染防止効果を発現する硬化性組成物を提供することにある。すなわち、本発明の目的は、上記のごとき従来の硬化性組成物が有する問題を解消し、常温で空気中の水分等によって速やかに硬化し、硬化物の表面を非粘着性に改良することにより、顕著な汚染防止効果等を発現する優れたゴム状硬化物を与える硬化性組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、

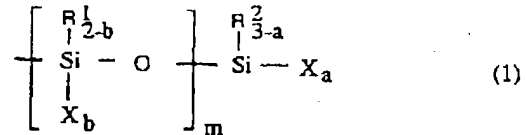
(A) 珪素原子に結合した水酸基または加水分解基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得る珪素含有基を少なくとも1個有する飽和炭化水素系重合体、及び (B) 上記飽和炭化水素系重合体100重量部に対して0.01～20重量部の光硬化性物質を含有する硬化性組成物により達成することができた。

【0005】以下、本発明を詳細に説明する。本発明においては、珪素原子に結合した水酸基または加水分解基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得る珪素含有基、すなわち反応性珪素基を少なくとも1個

有する飽和炭化水素系重合体（以下、飽和炭化水素系重合体（A）という。）が使用される。本発明において用いられる上記反応性珪素基は良く知られた官能基であり、その代表例としては、一般式（1）：

【0006】

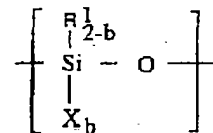
【化1】



（式中、 R^1 および R^2 は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、又は $(R')_3SiO-(R')$ は、炭素数1～20の1価の炭化水素基であり、3個の R' は同一であっても異なってもよい。）で示されるトリオルガノシロキシ基を表し、 R^1 及び R^2 が2個以上存在するとき、同一であっても異なってもよい。 X は水酸基又は加水分解性基を表し、2個以上存在するとき、同一であっても異なってもよい。 a は0、1、2又は3であり、 b は0、1又は2であるが、 $a+m \geq 1$ である。また、 m 個の

【0007】

【化2】



における b は同一である必要はない。 m は0又は1～19の整数である。）で表される基を挙げることができる。

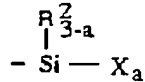
【0008】一般式（1）における加水分解性基としては、特に限定されるものではなく、従来既知の加水分解性基でよいが、具体例としては、例えば、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等を挙げることができる。これらのうちでは、加水分解性が温和で、取扱い易いという点から、アルコキシ基が特に好ましい。

【0009】この加水分解性基や水酸基は1個の珪素原子に1～3個の範囲で結合することができ、 $(a+m)$ は1～5の範囲であることが好ましい。加水分解性基や水酸基が反応性珪素基中に2個以上結合する場合には、それらは同じであっても、異なってもよい。

【0010】この反応性珪素基を形成する珪素原子は1個でもよく、2個以上であってもよいが、シロキサン結合等により連結された珪素原子の場合には、20個のものまでであるのが好ましい。特に、式：

【0011】

【化3】



(式中、 R^2 、 X 及び a は前記と同じである。)で表される反応性珪素基が入手容易であるので好ましい。

【0012】反応性珪素基は、飽和炭化水素系重合体の1分子中に少なくとも1個、好ましくは1、1～5個存在する。分子中に含まれる反応性珪素基の数が1個未満になると、硬化性が不十分になり、良好なゴム弾性挙動を発現し難くなる。

【0013】反応性珪素基は、飽和炭化水素系重合体分子鎖の末端に存在していてもよく、内部に存在していてもよく、両方に存在していてもよい。特に反応性珪素基が分子鎖末端に存在する場合には、最終的に形成される硬化物に含まれる飽和炭化水素系重合体成分の有効網目鎖量が多くなるため、高強度で高伸びのゴム状硬化物が得られ易くなる等の点から好ましい。また、これら反応性珪素基を有する飽和炭化水素系重合体は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

【0014】本発明において用いられる飽和炭化水素系重合体は、芳香族環以外の炭素-炭素不飽和結合を実質的に含有しない重合体を意味する概念であり、本発明に用いる反応性珪素基を有する飽和炭化水素系重合体の骨格となる重合体は、次の方法によって得ることができるものである。

【0015】(1) エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン等の炭素数が1～6のオレフィン系化合物を主単量体として重合させる方法。

(2) ブタジエン、イソプレン等のジエン系化合物を単独重合させるか、上記オレフィン化合物とジエン系化合物とを共重合させた後、水素添加する方法。

【0016】これらの重合体のうち、末端に官能基を導入し易い、分子量を制御し易い、末端官能基の数を多くすることができる等の点から、イソブチレン系重合体や水添ポリブタジエン系重合体であるのが好ましい。

【0017】このイソブチレン系重合体は、単量体単位の全てがイソブチレン単位で形成されていてもよく、イソブチレンと共重合性を有する単量体単位をイソブチレン系重合体中の好ましくは50% (重量%、以下同様) 以下、更に好ましくは30%以下、特に好ましくは10%以下の範囲で含有していてもよい。

【0018】このような単量体成分としては、例えば、炭素数4～12のオレフィン、ビニルエーテル、芳香族ビニル化合物、ビニルシラン類、アリルシラン類等が挙げられる。このような共重合体成分の具体例としては、例えば、1-ブテン、2-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン、ビニルシクロヘキサン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテ

ル、スチレン、 α -メチルスチレン、ジメチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、 β -ピネン、インデン、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、テトラビニルシラン、アリルトリクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルジメチルメトキシシラン、アリルトリメチルシラン、ジアリルジクロロシラン、ジアリルジメトキシシラン、ジアリルジメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

【0019】これらのイソブチレンと共重合性の単量体としてビニルシラン類やアリルシラン類を使用すると重合体の珪素含有量が増大し、シランカップリング剤として作用し得る基が多くなって、得られる組成物の接着性が向上する。

【0020】更に、水添ポリブタジエン系重合体や他の飽和炭化水素系重合体においても、イソブチレン系重合体の場合と同様に、主成分となる単量体単位の他に他の単量体単位を含有させてもよい。

【0021】また、本発明に用いる飽和炭化水素系重合体には、本発明の目的が達成される範囲でブタジエン、イソプレン等のポリエン化合物のような重合後に2重結合の残る単量体単位を少量、好ましくは10%以下、更には5%以下、特に1%以下の範囲で含有させてもよい。

【0022】この飽和炭化水素系重合体(A)、特にイソブチレン系重合体や水添ポリブタジエン系重合体の数平均分子量は、500～100,000程度であるのが好ましく、特に1,000～30,000程度の液状乃至流動性を有するものが取扱い易い等の点から好ましい。更に、分子量分布(M_w/M_n)に関しては、同一分子量における粘度が低くなるという点で M_w/M_n が狭いほど好ましい。

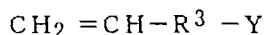
【0023】反応性珪素基を有する飽和炭化水素系重合体の製造方法について、特にイソブチレン系重合体及び水添ポリブタジエン系重合体の場合を例として説明する。上記の反応性珪素基を有するイソブチレン系重合体のうち、分子末端に反応性珪素基を有するイソブチレン系重合体は、イニファーマと呼ばれる重合法(イニファーマと呼ばれる開始剤と連鎖移動剤を兼用する特定の化合物を用いるカチオン重合法)で得られた末端官能型、好ましくは全末端官能型イソブチレン系重合体を用いて製造することができる。このような製造法は、特開昭63-6003号、同63-6041号、同63-254149号、同64-22904号、同64-38407号

の各明細書等に記載されている。

【0024】また、分子内部に反応性珪素基を有するイソブチレン系重合体は、イソブチレンを主体とする単量体中に、反応性珪素基を有するビニルシラン類やアリルシラン類を添加し、共重合させることによって製造される。

【0025】更に、分子末端に反応性珪素基を有するイソブチレン系重合体を製造する際の重合に当たって、主成分であるイソブチレン単量体以外に反応性珪素基を有するビニルシラン類やアリルシラン類等を共重合させた後、末端に反応性珪素基を導入することによって、末端及び分子鎖内部に反応性珪素基を有するイソブチレン系重合体を製造することができる。

【0026】この反応性珪素基を有するビニルシラン類



(式中、Yは塩素原子、沃素原子等のハロゲン原子であり、 R^3 は、 $-\text{R}^4-$ 、 $-\text{R}^4-\text{OC}(=\text{O})-$ 、 $-\text{R}^4-\text{C}(=\text{O})-$ (R^4 は炭素数1~20の2価の炭化水素基で、好ましい具体例としてはアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基が挙げられる)で示される2価の有機基で、 $-\text{CH}_2-$ 及び $\text{R}''-\text{Ph}-\text{CH}_2-$ (R'' は炭素数1~10の炭化水素基、Phはp-フェニレン基である。)から選ばれる2価の基が特に好ましい。)で示される有機ハロゲン化合物を反応させることにより、末端オレフィン基を有する水添ポリブタジエン系重合体(以下、末端オレフィン水添ポリブタジエン系重合体ともいう)を製造することができる。

【0028】末端ヒドロキシ水添ポリブタジエン系重合体の末端水酸基をオキシメタル基にする方法としては、Na、Kのようなアルカリ金属；NaHのような金属水素化物； NaOCH_3 のような金属アルコキシド；NaOH、KOHのような苛性アルカリ等と反応させる方法を挙げることができる。

【0029】上記の方法においては、出発原料として用いた末端ヒドロキシ水添ポリブタジエン系重合体とはほぼ同じ分子量を持つ末端オレフィン水添ポリブタジエン系重合体を得られるが、より高分子量の重合体を得るためには、一般式(2)の有機ハロゲン化合物を反応させる前に、塩化メチレン、ビス(クロロメチル)ベンゼン、ビス(クロロメチル)エーテル等の1分子中にハロゲン原子を2個以上含む多価有機ハロゲン化合物と反応させて分子量を増大させた後、一般式(2)で示される有機ハロゲン化合物と反応させると、より高分子量で、末端にオレフィン基を有する水添ポリブタジエン系重合体を得ることができる。

【0030】上記一般式(2)で示される有機ハロゲン化合物の具体例としては、アリルクロライド、アリルブロマイド、ビニル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(ブロモメチル)ベ

やアリルシラン類等の具体例としては、例えば、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、アリルトリクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルジメチルメトキシシラン、ジアリルジクロロシラン、ジアリルジメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

【0027】水添ポリブタジエン系重合体の製造法については、例えば、まず、末端ヒドロキシ水添ポリブタジエン系重合体の水酸基を $-\text{ONa}$ 、 $-\text{OK}$ 等のオキシメタル基にした後、一般式(2)：

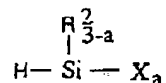
(2)

ンゼン、アリル(クロロメチル)エーテル、アリル(クロロメトキシ)ベンゼン、1-ブテニル(クロロメチル)エーテル、1-ヘキセニル(クロロメトキシ)ベンゼン、アリルオキシ(クロロメチル)ベンゼン等を挙げることができるが、それらに限定されるものではない。これらのうちでは、安価でかつ容易に反応することからアリルクロライドが好ましい。

【0031】末端オレフィン水添ポリブタジエン系重合体への反応性珪素基の導入は、分子鎖末端に反応性珪素基を有するイソブチレン系重合体の場合と同様に、例えば、一般式(1)で表わされる基に水素原子が結合したヒドロシラン化合物、好ましくは、一般式：

【0032】

【化4】



(式中、 R^2 、X及びaは前記と同じである。)で示される化合物を白金系触媒を用いて付加反応させることにより製造することができる。

【0033】この一般式(1)で表される基に水素原子が結合したヒドロシラン化合物の具体例としては、例えば、トリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、フェニルジクロロシラン等のハロゲン化シラン類；トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシラン等のアルコキシシラン類；メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセトキシシラン等のアシロキシシラン類；ビス(ジメチルケトキシメート)メチルシラン、ビス(シクロヘキシルケトキシメート)メチルシラン等のケトキシメートシラン類等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらのうち、特にハロゲン化シラン類、アルコキシシラン類が好ましい。

【0034】本発明で用いる(B)成分の光硬化性物質

とは、光の作用によってかなりの短時間に分子構造が化学変化を起こし、硬化等の物理的変化を生ずるものである。この種の物質には有機単量体、オリゴマー、樹脂あるいはこれらを含有する組成物等種々のものが知られており、本発明では市販の任意の物質を使用することができる。その代表例としては、不飽和アクリル系化合物、ポリケイ皮酸ビニル類あるいはアジド化樹脂等を挙げることができる。

【0035】上記不飽和アクリル系化合物としては、アクリル系又はメタクリル系不飽和基を1個乃至数個有するモノマー、オリゴマーあるいはこれらの混合物であって、プロピレン（又はブチレン、エチレン）グリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）ジメタクリレート等の単量体又は分子量10,000以下のオリゴエステルを挙げることができる。

【0036】上記ポリケイ皮酸ビニル類としては、シナモイル基を感光性基とする感光性樹脂として知られる、ポリビニルアルコールのケイ皮酸エステル化物のほか、多くのポリケイ皮酸ビニル誘導体を挙げることができる。

【0037】上記アジド化樹脂としては、アジド基を感光性基とする感光性樹脂として知られており、通常はジアジド化合物を感光剤として加えたゴム感光液のほか、「感光性樹脂」（昭和47年3月17日出版、印刷学会出版部発行、第93頁～、第106頁～、第117頁～）に詳細な例示があり、これらを単独又は混合し、必要に応じて増感剤を加えて使用することができる。

【0038】これら（B）成分の使用量は、（A）成分の飽和炭化水素系重合体100重量部に対して0.01～20重量部である。（B）成分の使用量が0.01重量部未満では効果が少なく、また20重量部を超えると物性への悪影響が出ることもあり好ましくない。

【0039】なお、ケトン類、ニトロ化合物などの増感剤やアミン類などの促進剤を添加すると、より一層効果が高められる場合がある。本発明の組成物には、必要に応じて、硬化触媒、可塑剤、充填剤、その他の添加剤等を加えて使用しても良い。

【0040】上記硬化触媒の具体例としては、特に限定はないが、通常使用される硬化触媒が用いられる。このような硬化触媒の具体例としては、例えば、オクチル酸錫、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫フタレート等のカルボン酸金属塩；有機錫酸化物とエステルとの反応物；テトラブチルチタネート、オルガノシロキシチタン等の有機チタン酸エステル；アミン類、アミン塩、4級アンモニウム塩、グラニジン化合物等が挙げられる。これらの硬化触媒は、飽和炭化水素系重合体100重量部に対して0～10重量部程度使用する。

【0041】上記可塑剤の具体例としては、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ（2-エチルヘキシ

ル）フタレート、ブチルベンジルフタレート、ブチルフタリルブチルグリコレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート等の非芳香族2塩基酸エステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類等が挙げられ、比較的高分子量タイプの可塑剤としては、例えば、2塩基酸と2価アルコールとのポリエステル類等のポリエステル系可塑剤；ポリプロピレングリコールやその誘導体等のポリエーテル類；ポリ- α -メチルスチレン、ポリスチレン等のポリスチレン類；プロセスオイル類、アルキルベンゼン類、トリメリット酸類などが挙げられる。これらは、単独若しくは混合して使用できる。但し、好ましくは、相溶性が良好なものを選ぶ必要がある。これらの可塑剤は、飽和炭化水素系重合体（A）100重量部に対して20～200重量部程度使用する。

【0042】上記充填剤の具体例としては、例えば、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、シリカ、酸化チタン、珪酸アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、カーボンブラックなどが挙げられる。充填剤を用いる場合、その使用量は飽和炭化水素系重合体（A）100重量部に対して10～300重量部の範囲が好ましい。

【0043】前記その他の添加剤としては、例えば、水添ヒマシ油、有機ベントナイト等のタレ防止剤、着色剤、老化防止剤、接着付与剤等が挙げられる。このようにして得られた本発明の硬化性組成物は、接着剤、粘着剤、塗料、塗膜防水剤、密封剤組成物、型取り用材料、注型ゴム材料、発泡材料などとして有用に使用することができ、なかでも密封剤への応用は特に有用である。また、耐湿気透過性が優れていることから、複層ガラス用材料としても有用である。

【0044】

【実施例】次に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

製造例1

飽和炭化水素系重合体（A）の製造

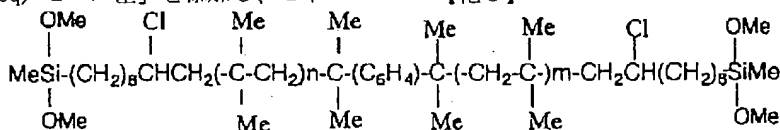
攪拌装置、窒素ラインを装備した4つ口フラスコの中に、乾燥した塩化メチレン560mL、n-ヘキサン1160mL、 α -メチルピリジン940mg、p-ジクミルクロリド22gを秤量し、均一混合溶液とした後に、 -70°C まで冷却し、減圧下、イソブチレンモノマー570mLをモレクラーシーブス管を通して仕込んだ。

【0045】 -70°C まで冷却した上記反応溶液中に、攪拌下、予め冷却した重合触媒溶液（四塩化チタン14mL/塩化メチレン80mL）を一気に加えて、重合を開始した。一旦、 -54°C まで昇温した後、約17分で -70°C まで降温した。重合開始後、約20分後、1,9-デカジエン132gを添加し、更に -70°C で4時間、攪拌を継続した。

【0046】黄濁色の反応溶液を、3Lの温水（約45

℃) 中に入れ、約2時間攪拌し、有機層を分離し、純水による水洗を3回繰返した。こうして得られた無色透明の有機層を減圧濃縮し、両末端にビニル基を有するイソブチレンオリゴマー約400gを得た。

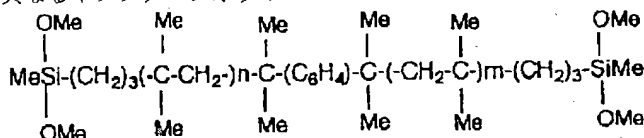
【0047】次いで、こうして得られたビニル基含有イソブチレンオリゴマー400gを、n-ヘプタン200mLに溶解し、約70℃まで昇温した後、メチルジメトキシシラン1.5 [eq/ビニル基]、白金(ビニルシロキサン)錯体 1×10^{-4} [eq/ビニル基]を添加し、ヒドロ



製造例2

飽和炭化水素系重合体(A)の製造

製造例1において、1,9-デカジエンの代りにアリルメチルシラン24gを使用する以外は、製造例1と同様にし、製造中間体の構造が一部異なるイソブチレンオリゴ



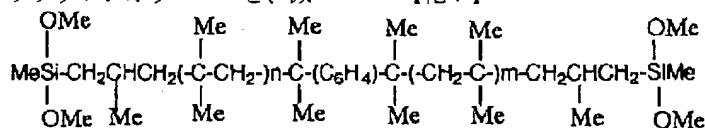
製造例3

飽和炭化水素系重合体(A)の製造

攪拌装置、窒素ラインを装備した4つ口フラスコの中に、乾燥した塩化メチレン560mL、n-ヘキサン1160mL、 α -メチルピリジン940mg、p-ジクミルクロリド22gを秤量し、均一混合溶液とした後に、-70℃まで冷却し、減圧下、イソブチレンモノマー570mLをモレクラーシーブス管を通して仕込んだ。

【0051】-70℃まで冷却した上記反応溶液中に、攪拌下、予め冷却した重合触媒溶液(四塩化チタン14mL/塩化メチレン80mL)を一気に加えて、重合を開始した。一旦、-54℃まで昇温した後、約17分で-70℃まで降温した。重合開始後、約60分間、攪拌を継続した。黄濁色の反応溶液を、3Lの温水(約45℃)中に入れ、約2時間攪拌し、有機層を分離し、純水による水洗を3回繰返した。こうして得られた無色透明の有機層を減圧濃縮し、両末端に第3級クロル基を有するイソブチレンオリゴマー約400gを得た。

【0052】更に、このイソブチレンオリゴマーを、減



実施例1~9

飽和炭化水素系重合体(A)として製造例1~3で得られた各種重合体100に対し、光硬化性物質を表1に示す部数だけ添加した後、膠質炭酸カルシウム(丸尾カ

シリル化反応を行った。FT-IRにより反応追跡を行い、約4時間で 1640cm^{-1} のオレフィン吸収が消失した。

【0048】反応溶液を減圧濃縮することにより、目的とする両末端に反応性珪素基を有するイソブチレンオリゴマーが得られた。

【構造式】

【0049】

【化5】

マーを得た。

【構造式】

【0050】

【化6】

圧下、170℃での加熱を2時間継続することにより、熱的脱塩酸反応を行い、両末端にイソプロペニル基を有するイソブチレンオリゴマーを得た。

【0053】次いで、こうして得られたイソプロペニル基含有イソブチレンオリゴマー400gを、n-ヘプタン200mLに溶解し、加圧容器中、約100℃まで昇温した後、メチルジクロルシラン1.5 [eq/ビニル基]、白金(ビニルシロキサン錯体 1×10^{-4} [eq/ビニル基])を添加し、ヒドロシリル化反応を行った。FT-IRにより反応追跡を行い、約10時間で 1640cm^{-1} のオレフィン吸収が消失した。反応溶液を60℃まで冷却した後、過剰量[メチルジクロルシラン]のメタノールを添加し、約4時間攪拌を行い、メトキシ化を完了させた。反応溶液を減圧濃縮することにより、目的とする両末端に反応性珪素基を有するイソブチレンオリゴマーが得られた。

【構造式】

【0054】

【化7】

ルシウム(株)製、商品名ビスコライトR)120部、重質炭酸カルシウム(白石工業(株)製、商品名ホワイトンSB)20部、可塑剤(出光石油化学(株)製、商品名PS-32)90部、ヒンダードフェノール系老化

防止剤（チバガイギー（株）製、商品名イルガノックス 1010）1部、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収材（チバガイギー社製、商品名チヌビン327）1部、架橋剤（硫酸水素ナトリウム）5部、オクチル酸錫3部、ラウリルアミン1部を添加し、充分混合した後、この混合物を小型3本ペイントロールの間を3回通し、厚さ5mmのシートを作製した。

比較例10～12

飽和炭化水素系重合体（A）として製造例1～3で得られた各種重合体100に対し、膠質炭酸カルシウム（丸尾カルシウム（株）製、商品名ビスコライトR）120部、重質炭酸カルシウム（白石工業（株）製、商品名ホワイトンSB）20部、可塑剤（出光石油化学（株）製、商品名PS-32）90部、ヒンダードフェノール

系老化防止剤（チバガイギー（株）製、商品名イルガノックス1010）1部、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収材（チバガイギー社製、商品名チヌビン327）1部、架橋剤（硫酸水素ナトリウム）5部、オクチル酸錫3部、ラウリルアミン1部を添加し、充分混合した後、この混合物を小型3本ペイントロールの間を3回通し、厚さ5mmのシートを作製した。

【0055】次に、実施例1～9及び比較例10～12で作製した各種サンプルからなる試験片を、23℃/65%RHで1日間養生した後、兵庫県神戸市兵庫区地区において屋外に曝露（南面45度傾斜）、該試験片表面の汚染状態を観察した。その結果を下記表-1に示す。

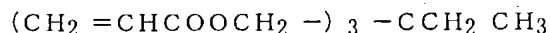
【0056】

【表1】

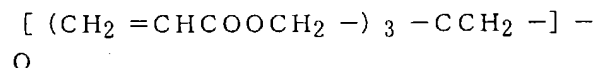
		実 施 例									比 較 例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
反応性	製造例1	100	100	100	-	-	-	-	-	-	100	-	-
ケイ素基	製造例2	-	-	-	100	100	100	-	-	-	-	100	-
含有重合体	製造例3	-	-	-	-	-	-	100	100	100	-	-	100
光硬化性物質	アロニクスM-309	5	-	-	5	-	-	5	-	-	-	-	-
	アロニクスM-400	-	5	-	-	5	-	-	5	-	-	-	-
	アロニクスM-8060	-	-	5	-	-	5	-	-	5	-	-	-
屋外曝露	1ヶ月目	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
試験片の	3ヶ月目	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△
汚染状態	6ヶ月目	△	○	△	△	○	△	△	○	△	△～×	△～×	△～×
	12ヶ月目	△	△	△	△	△	△	△	△	△	×	×	×

【0057】なお、表-1中の光硬化性物質は、すべて東亜合成化学（株）製のオリゴエステルアクリレートで、以下の構造式を有している。

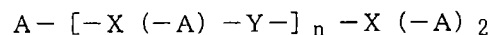
アロニクスM-309：



アロニクスM-400：



アロニクスM-8060：



（A：アクリル酸、X：多価アルコール、Y：多塩基酸）また、表-1中の汚染状態の評価において、表-1

の結果から分かるように、本発明の硬化性組成物は、

（B）成分を添加することにより、長期に渡って曝露される場合に表面汚染性が改善され、明らかに光硬化性物質を使用しない場合と比べて改善効果が著しいを示している。

【0058】

【発明の効果】近年、美観をも重要視する観点から汚染性に関する市場の要求はきわめて厳しいものがあるが、本発明の硬化性組成物は、耐汚染性、耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性、耐候性及び耐湿気透過性等に優れ、特に、建築用、自動車用、船舶用及び道路用等のシーリング材及び密封剤としてきわめて有用である。